

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-033547

(43)Date of publication of application : 03.02.1995

(51)Int.Cl. C04B 38/00

(21)Application number : 05-175065

(71)Applicant : IDEMITSU MATERIAL KK

(22)Date of filing : 15.07.1993

(72)Inventor : WADA TORU

## (54) PRODUCTION OF POROUS SILICON CARBIDE SINTERED COMPACT

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To efficiently obtain porous silicon carbide sintered compact having high density and strength and excellent in thermal conductivity by subjecting a mixture consisting of silicon carbide and carbon particles to plasma discharge sintering to provide a silicon carbide sintered compact and subjecting the sintered compact to heat treatment in an oxidation atmosphere.

**CONSTITUTION:** A mixture consisting of 20-90vol% silicon carbide and 80-10vol% carbon particles is used as a raw material and this mixture is subjected to plasma discharge sintering to prepare a silicon carbide sintered compact. Then, this silicon carbide sintered compact is subjected to heat treatment in an oxidation atmosphere. The plasma discharge sintering is normally carried out under conditions of 1600-2300° C temperature and 50-500kgf/cm<sup>2</sup> pressure. The heat treatment in the oxidation atmosphere is preferably carried out at 650-750° C for 2-7hr.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 3 3 5 4 7

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 2 月 3 日

(51) Int. Cl. 6

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 4 B 38/00

3 0 4 Z

審査請求 未請求 請求項の数 2

O L

(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平 5-175065

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 7 月 15 日

(71) 出願人 593065257

出光マテリアル株式会社

東京都中央区銀座 4 丁目 12 番 18 号 日章興

産ビル

(72) 発明者 和田 徹

千葉県袖ヶ浦市上泉 1660 番地 出光マテリ

アル株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大谷 保

(54) 【発明の名称】 多孔質炭化ケイ素焼結体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高密度で強度に優れると共に、熱伝導性に優れた多孔質炭化ケイ素焼結体を効率的に得ることができる製造方法を開発すること。

【構成】 (A) 炭化ケイ素及び (B) カーボン粒子からなる混合物を原料とし、プラズマ放電焼結によって炭化ケイ素焼結体を製造し、該炭化ケイ素焼結体を酸化雰囲気中で熱処理する多孔質炭化ケイ素焼結体の製造方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 炭化ケイ素 20～90 容量% 及び (B) カーボン粒子 80～10 容量% からなる混合物を原料とし、プラズマ放電焼結によって炭化ケイ素焼結体を製造し、次いで、該炭化ケイ素焼結体を酸化雰囲気中で熱処理することを特徴とする多孔質炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【請求項 2】 プラズマ放電焼結を、温度 1,600～2,300℃ 及び圧力 50～500 kgf/cm<sup>2</sup> の条件で行うことを特徴とする請求項 1 記載の多孔質炭化ケイ素焼結体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、多孔質炭化ケイ素焼結体の製造方法に関する。詳しくは、高密度で強度に優れると共に、熱伝導性に優れた多孔質炭化ケイ素焼結体を効率的に得ることができる製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年、セラミックス製多孔質構造材が、例えば、自動車の排ガスフィルター、触媒担体あるいは熔融金属用フィルター等に広く用いられるようになってきた。従来、このような用途に供される多孔質構造材は、複雑な製造工程を経て製造されており、その物性を制御するのが非常に困難であり、構造材料として、十分満足し得るものが得られていないのが実情である。そして、炭化ケイ素は、共有結合性化合物であると共に、難焼結性物質であって、焼結するのが非常に難しいという問題がある。このような炭化ケイ素を原料として、多孔質な焼結体を製造するには、従来、例えば、特開昭 55-71659 号公報には、有機質多孔体の骨格面に炭化ケイ素質のスラリーを付着させた後、乾燥、焼成する方法が開示されている。ここに開示されている技術では、組織の結合力が弱く、強度が低いという問題がある。また、特開平 4-12072 号公報には、含炭素質を被覆した炭化ケイ素ウイスキーにホウ素を混合し、焼成する方法が開示されている。ここに開示されている技術では、粉末の処理、混合工程が複雑で、生産を考えるならば、より簡便な工程が望まれる。そして、このような炭化ケイ素を原料として焼結するには、通常は、焼結助剤を添加してその高密度化を促進し、焼結密度の向上を図ることが行われている。この高密度化を促進するための焼結助剤としては、通常、例えば、B, C, Al, Be, Ti 等が用いられている。ところが、これらの焼結助剤は、焼結体特性には、負の因子として働くものである。したがって、焼結助剤を添加して得られる炭化ケイ素焼結体は、この焼結助剤の影響によって炭化ケイ素本来の特性が十分に引き出されていないのが実情である。さらに、従来、焼結にあたっては、ホットプレス法 (HP 法) や熱間等方加圧

法 (HIP 法) 等によって焼結されているが、焼結に長時間を要し、多孔質炭化ケイ素焼結体を効率的に得ることができなかった。

## 【0003】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明者は、上記の状況に鑑み、高密度で強度に優れると共に、熱伝導性に優れた多孔質炭化ケイ素焼結体を効率的に得ることができる製造方法について、鋭意研究を重ねた。その結果、カーボン粒子を含ませ、プラズマ放電焼結によって得られる炭化ケイ素焼結体を熱処理することによって、焼結助剤を用いることなく、製造工程を簡略化して、目的とする多孔質炭化ケイ素焼結体が効率的に得られることを見出した。本発明はかかる知見に基いて完成したものである。すなわち、本発明は、(A) 炭化ケイ素 20～90 容量% 及び (B) カーボン粒子 80～10 容量% からなる混合物を原料とし、プラズマ放電焼結によって炭化ケイ素焼結体を製造し、次いで、該炭化ケイ素焼結体を酸化雰囲気中で熱処理することを特徴とする多孔質炭化ケイ素焼結体の製造方法を提供するものである。

【0004】 本発明において、多孔質炭化ケイ素焼結体を製造するにあたり、原料としては、(A) 成分の炭化ケイ素及び (B) カーボン粒子からなる混合物が用いられる。ここで、(A) 成分の炭化ケイ素は、 $\alpha$  型あるいは  $\beta$  型のいずれであってもよい。また、これらの炭化ケイ素の形状は、粉末状またはウイスキー状である。炭化ケイ素として、粉末を用いる場合、通常、粒径 0.5～100  $\mu$ m、特に 0.7～10  $\mu$ m の炭化ケイ素粉末が好適である。また、ウイスキーを用いる場合、通常、径 0.1～3  $\mu$ m、アスペクト比 5～30 の炭化ケイ素ウイスキーが好適である。一方、(B) 成分のカーボン粒子は、様々なものがある。例えば、チャンネルブラック、ファーネスブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック、グラファイト粉末あるいはコークス微粉などが挙げられる。これらの中では、特に、カーボンブラックが好適に用いられる。この好適なカーボンブラックとしては、通常、粒径 0.1～100  $\mu$ m であるが、所望される多孔質焼結体によって、それぞれに適した粒径のものを選定すればよい。この (B) 成分のカーボン粒子は、

(A) 成分の炭化ケイ素と混合し原料として用いられるが、プラズマ放電焼結によって得られる焼結体を熱処理する際、燃焼、焼失し、焼結体中に気孔部を形成する機能を果たし、多孔質焼結体を得ることができるのである。

【0005】 本発明において、前記 (A) 成分の炭化ケイ素及び (B) 成分のカーボン粒子からなる混合物は、それぞれの成分が、(A) 成分である炭化ケイ素 20～90 容量%、好ましくは 30～80 容量% 及び (B) 成分であるカーボン粒子 80～10 容量%、好ましくは 70～20 容量% の割合で配合され、原料として供される。上記成分 (A) 及び (B) を混合するにあたって、

(A) 成分の炭化ケイ素及び (B) 成分のカーボン粒子は、それぞれそのまま用いてよい。しかし、炭化ケイ素粉末の場合、共粉碎・混合で微粉化することによって、気孔部が均一に分散した焼結体を得ることができる。より緻密な焼結体を得るのに効果的な共粉碎・混合は、混合と粉碎を同時に行うことができる。この共粉碎・混合にあたっては、混合・粉碎を同時に進行させることによって原料粉末の均一混合化及び粒子径をさらに小さくすることができる。

【0006】この共粉碎・混合は、ボールミル、衝撃微粉碎機、ジェット粉碎機、塔式摩擦機等の混合と粉碎を同時に行う手段によって行うことができる。これらの手段のなかでは、ボールミル、特に、落下式でなく遊星型強力ボールミルを使用することが好ましい。また、混合時の状態は、乾式あるいは湿式のいずれでもよく、例えば、湿式で行う場合には、混合助剤としては、エタノールやブタノール等のアルコール類、ヘキサン、ケトンなどの各種の溶媒やカルボン酸などを用いて行うことができる。これらの混合助剤は、通常、1～5ミリリットル/g パウダーの割合で用いられる。上記共粉碎・混合の混合力や混合時間は、粉碎・混合後の粉末原料の平均粒径が0.01～50 $\mu$ m、好ましくは0.1～10 $\mu$ m程度となるように設定することが望ましい。この共粉碎・混合は、通常、1～20mm $\phi$ のボールを50～300個を用い、200～1,600rpm、10分～100時間で行われる。この共粉碎・混合操作は、(A) 成分として、炭化ケイ素粉末及び (B) 成分として、カーボン粒子からなる混合物にも適用することができ、気孔径が小さく、緻密な多孔質焼結体を得るのに効果的である。

【0007】本発明において、前記成分 (A) の炭化ケイ素及び (B) のカーボン粒子を混合するには、それぞれそのまま、あるいは (A) 成分の炭化ケイ素として、炭化ケイ素粉末を用いる場合には、前記のように共粉碎・混合した後、例えば、エタノール、エチレングリコール、アセトン、水等を分散媒として、湿式ボールミルを用いて混合すればよい。また、(A) 成分の炭化ケイ素として、炭化ケイ素粉末を用いる場合には、(B) 成分のカーボン粒子と混合して、前記の共粉碎・混合によって混合してもよい。この場合、気孔径が小さく、緻密な多孔性焼結体を得ることができる。このようにして得られる (A) 成分の炭化ケイ素と (B) のカーボン粒子からなる混合物は、通常は、プラズマ放電焼結するに先立って成形することが望ましい。ここで、前記成分

(A) 及び (B) からなる混合物を原料として、成形するには、常圧あるいは加圧下、例えば、簡易加圧機で成形したり、あるいは冷間等方加圧成形 (CIP 成形) 等の加圧手段により所望の形状に加圧成形することができる。この加圧成形において、CIP 成形の場合には、必要に応じてポリビニルアルコール等のバインダー成分を添加して行うことができる。そして、CIP 成形時の圧

力は、原料粉末の粒径によって異なるが、通常は1～20ton/cm<sup>2</sup>、好ましくは2～10ton/cm<sup>2</sup>で、1～60分間で成形される。

【0008】次いで、本発明の製造方法では、前記のようにして成形して得られる成形体をプラズマ放電焼結することによって炭化ケイ素焼結体を製造する。なお、本発明においては、上記の成形工程を経ることなく、前記成分 (A) 及び (B) からなる混合物をプラズマ放電焼結用の反応器内に装入し、プラズマ放電焼結し、炭化ケイ素焼結体を製造することもできる。この場合、成形工程を省略することができるので、成形の手間を省け、プラズマ放電焼結処理によって成形と焼結を同時に行い、より効率的に炭化ケイ素焼結体を得ることができる。

【0009】このプラズマ放電焼結処理は、前記の成形体もしくは成分 (A) 及び (B) からなる混合物をプラズマ放電焼結用反応器に装入し、加圧下、還元性雰囲気の水素ガスや不活性ガス中、例えば、アルゴン、窒素、あるいはこれらの混合ガス等の雰囲気下あるいは真空中で行われる。その焼結温度は、所望される焼結体により適宜選択されるが、通常は1,600～2,300℃、好ましくは1,800～2,000℃の範囲をピーク温度として選定される。かかる焼結ピーク温度に到達した後、該温度に所定時間保持して、反応器内で焼結することにより、炭化ケイ素焼結体を得ることができる。そして、焼結にあたって、圧力は、50～500kgf/cm<sup>2</sup>、好ましくは、200～400kgf/cm<sup>2</sup>で焼結される。このプラズマ放電焼結処理では、電極を粉体に接触させ、粒子間の放電を利用して、従来のホットプレス法に比べて焼結時間を短縮することができ、大体3～10分間程度で効率よく、品質に優れた炭化ケイ素焼結体を得ることができる。このようなプラズマ放電焼結は、電気エネルギーによって、炭化ケイ素の表面エネルギーが高められることによって、焼結助剤なしで、かつ従来法 (2,000～2,200℃) に比べて低い温度 (1,900℃) で炭化ケイ素を焼結することができる。

【0010】本発明では、前記のように成形体もしくは (A) 成分の炭化ケイ素及び (B) 成分の混合物をプラズマ放電焼結用反応器に装入し、プラズマ放電焼結するが、該反応器としては、例えば、図1に示すようなPAS (Plasma Activated Sintering) 装置やSPS (Spark Plasma Sintering) 装置を用いることができる。上記のPAS装置やSPS装置では、装置を構成する超硬又はカーボンダイスに、成形体あるいは (A) 及び (B) の混合物を装入し、プラズマ放電焼結することによって短時間で効率よく炭化ケイ素焼結体を製造することができる。このようにプラズマ放電焼結することによって、焼結時間は、10分前後と、従来法に比べて焼結時間を大幅に短縮することができ、生産性を向上させることができ、効率よく炭化ケイ素焼結体を得ることができる。

【0011】本発明では、前記のようにして得られる炭

化ケイ素焼結体は、酸化雰囲気中で熱処理することによって、多孔質炭化ケイ素焼結体を得ることができる。ここで、炭化ケイ素焼結体を熱処理するには、通常、酸化雰囲気中、温度600～800、好ましくは650～750℃の範囲で、2～7時間の条件で行われる。ここで、熱処理する酸化雰囲気としては、通常、大気雰囲気でもよく、あるいは酸素もしくは酸素含有ガスを強制的に供給した酸化雰囲気であってもよい。この熱処理によって、炭化ケイ素焼結体中に含まれる(B)成分のカーボン粒子が、燃焼、焼失し、焼結体中に気孔部が形成され、多孔質炭化ケイ素焼結体を得ることができる。このようにして得られる多孔質焼結体には、通常、気孔径0.1～100μm、空隙率10～80%の気孔部が形成される。本発明の多孔質炭化ケイ素焼結体は、(B)成分のカーボン粒子の焼失によって多孔質焼結体になるので、カーボン粒子の粒子径あるいはその配合割合などを変えることによって、気孔径や空隙率を制御することができる。また、(A)成分の炭化ケイ素として、炭化ケイ素ウイスカーを用いたり、あるいは炭化ケイ素粉末を混合・粉砕して微粉化することによって、性質の異なる多孔質炭化ケイ素焼結体を得ることができる。

#### 【0012】

【実施例】更に、本発明を実施例及び比較例により、詳しく説明するが、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

#### 実施例1

市販のβ型炭化ケイ素粉末(SiC:平均粒径1.0μm)とカーボンブラック(C:平均粒径0.8μm)とをSiC/C=90/10(容量%)の割合で混合し、エタノールを分散媒とし、湿式ボールミルを用いて12時間混合してスラリーを調製した。その後、ボールを取り出し、孔径0.45μmのフィルターで濾過し、簡易加圧機で仮成形し仮成形体を作製した。仮成形体は、エタノールが十分に蒸発するまで乾燥させ、プラズマ放電焼結用の成形体とした。得られた成形体は、下記の条件でプラズマ放電焼結を行った。

#### プラズマ放電焼結条件

焼結ダイス:黒鉛ダイス、焼結雰囲気:アルゴンガス中

焼結温度:1,900℃、焼結圧力:300kgf/cm<sup>2</sup>

通電時間:3分

プラズマ放電焼結によって得られた焼結体を大気雰囲気にて700℃、6時間熱処理し、多孔質炭化ケイ素焼結体を得られた。

#### 【0013】実施例2

実施例1において、混合割合をSiC/C=70/30(容量%)に変えた以外は、実施例1と同様に実施した。

#### 【0014】実施例3

実施例1において、混合割合をSiC/C=50/50(容量%)に変えた以外は、実施例1と同様に実施した。

#### 【0015】実施例4

実施例1において、混合割合をSiC/C=30/70(容量%)に変えた以外は、実施例1と同様に実施した。

#### 【0016】比較例1

10 実施例1で用いた炭化ケイ素粉末98.8重量部、ホウ素0.2重量部及びカーボンブラック(平均粒径200Å)1重量部からなる混合粉末と実施例1のカーボンブラックとを混合粉末/カーボンブラック=90/10の割合で混合した以外は、実施例1と同様にして、成形体を製造した。得られた成形体は、下記の条件でホットプレス(HP)焼結を行った。

#### HP焼結条件

焼結雰囲気:アルゴンガス中

焼結温度:2,100℃、焼結圧力:300kgf/cm<sup>2</sup>

焼結温度での保持時間:30分

得られた焼結体を実施例1と同様に熱処理し、多孔質焼結体を得られた。

#### 【0017】比較例2

比較例1において、混合割合を混合粉末/カーボンブラック=70/30に変えた以外は、比較例1と同様に実施した。

#### 【0018】比較例3

30 比較例1において、混合割合を混合粉末/カーボンブラック=50/50に変えた以外は、比較例1と同様に実施した。

#### 【0019】比較例4

比較例1において、混合割合を混合粉末/カーボンブラック=30/70に変えた以外は、比較例1と同様に実施した。しかし、炭化ケイ素粉末の内部発熱が不足し、多孔質焼結体を得ることができなかった。実施例1～4及び比較例1～4で得られた多孔質焼結体については、空隙率、気孔径及び熱伝導率を測定した。その結果を第1表に示す。なお、空隙率、気孔径及び熱伝導率の測定は、次に示した通り。

#### 1)空隙率

ノギスにより測定した体積と重量の測定値より算出した。

#### 2)気孔径

水銀ポロシメーターにより測定した。

#### 3)熱伝導率

JIS R-1611に準拠して測定した。

#### 【0020】

【表1】

第 1 表

	原 料 SiC/C	焼結方法	空隙率 (%)	気孔径 ( $\mu\text{m}$ )	熱伝導率 (M/mK)
実施例 1	90/10	プラズマ法	9.7	0.82	260
実施例 2	70/30	"	29.7	0.85	190
実施例 3	50/50	"	49.0	0.81	145
実施例 4	30/70	"	72.0	0.84	85
比較例 1	90/10	HP法	10.2	0.80	90
比較例 2	70/30	"	30.3	0.83	62
比較例 3	50/50	"	51.2	0.79	10
比較例 4	30/70	"	—	—	—

実施例 SiC : 炭化ケイ素粉末

比較例 SiC : 炭化ケイ素粉末+ボロン

## 【0021】実施例5

市販の $\alpha$ 型炭化ケイ素ウイスキー〔SiC(w) : ウイスキー径0.8~1.1 $\mu\text{m}$ 、アスペクト比6.5~8.0〕とグラファイト微粉末(C : 平均粒径40 $\mu\text{m}$ )とをSiC(w)/C=50/50の割合で混合し、湿式ボールミルの処理時間を2時間とした以外は、実施例1と同様に実施し、多孔質炭化ケイ素焼結体が得られた。

## 【0022】比較例5

\*セラミックス製の多孔質コーディエライトハニカム多孔体を比較品とした。実施例5の多孔質焼結体と比較例5のハニカム多孔体については、空隙率、気孔径及び圧縮強度を測定した。その結果を第2表に示す。なお、圧縮強度の測定は、JIS R-1608に従った。

## 【0023】

30 【表2】

\*

第 2 表

	原 料 SiC/C	焼結方法	空隙率 (%)	気孔径 ( $\mu\text{m}$ )	圧縮強度 (kg/cm <sup>2</sup> )
実施例 5	50/50	プラズマ法	52.0	38	300
比較例 5	—	—	55.0	35	100

実施例 SiC : 炭化ケイ素ウイスキー

## 【0024】

【発明の効果】以上説明したように、炭化ケイ素及びカーボン粒子からなる混合物を原料とし、プラズマ放電焼結によって得られる炭化ケイ素焼結体を酸化雰囲気中で熱処理することによって、強度に優れると共に、熱伝導性に優れた多孔質炭化ケイ素焼結体を効率よく得ることができる。したがって、本発明の製造方法で得られる多

孔質炭化ケイ素焼結体は、自動車の排ガスフィルター、触媒担体あるいは熔融金属用フィルター等の素材として、有効に利用することができる。

## 【図面の簡単な説明】

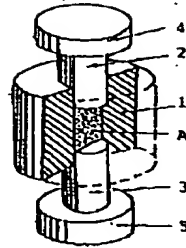
【図1】 本発明の製造方法において、プラズマ放電焼結を行う反応器の一例を示すPAS装置の略図である。

## 【符号の説明】

1 : カーボンダイス  
2 : 上段パンチ  
3 : 下段パンチ

4 : 上段電極  
5 : 下段電極  
A : 原料

【図1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成5年8月31日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、多孔質炭化ケイ素焼結体の製造方法に関する。詳しくは、炭化ケイ素部位の組織が緻密で強度に優れると共に、熱伝導性に優れた多孔質炭化ケイ素焼結体を効率的に得ることができる製造方法に関するものである。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者は、上記の状況に鑑み、炭化ケイ素部位の組織が緻密で強度に優れると共に、熱伝導性に優れた多孔質炭化ケイ素焼結体を効率的に得ることができる製造方法について、鋭意研究を重ねた。その結果、カーボン粒子を含ませ、プラズマ放電焼結によって得られる炭化ケイ素焼結体を熱処理することによって、焼結助剤を用いることなく、製造工程を簡略化して、目的とする多孔質炭化ケイ素焼結体が効率的に得られることを見出した。本発明はかかる知見に基いて完成したものである。すなわち、本発明は、

(A) 炭化ケイ素20～90容量%及び(B)カーボン粒子80～10容量%からなる混合物を原料とし、プラズマ放電焼結によって炭化ケイ素焼結体を製造し、次いで、該炭化ケイ素焼結体を酸化雰囲気中で熱処理することを特徴とする多孔質炭化ケイ素焼結体の製造方法を提

供するものである。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】本発明において、多孔質炭化ケイ素焼結体を製造するにあたり、原料としては、(A)成分の炭化ケイ素及び(B)カーボン粒子からなる混合物が用いられる。ここで、(A)成分の炭化ケイ素は、α型あるいはβ型のいずれであってもよい。また、これらの炭化ケイ素の形状は、粉末状またはウイスカー状である。炭化ケイ素として、粉末を用いる場合、通常、粒径0.5～100μm、特に0.7～10μmの炭化ケイ素粉末が好適である。また、ウイスカーを用いる場合、通常、径0.1～3μm、アスペクト比5～30の炭化ケイ素ウイスカーが好適である。一方、(B)成分のカーボン粒子は、様々なものがある。例えば、チャンネルブラック、ファーネスブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック、グラファイト粉末あるいはコークス微粉などが挙げられる。これらカーボン粒子の粒径は、通常0.01～100μmであるが、所望される多孔質焼結体によって、それぞれに適した粒径のものを選定すればよい。この(B)成分のカーボン粒子は、(A)成分の炭化ケイ素と混合し原料として用いられるが、プラズマ放電焼結によって得られる焼結体を熱処理する際、燃焼、焼失し、焼結体中に気孔部を形成する機能を果たし、多孔質焼結体を得ることができるのである。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】



【0006】この共粉碎・混合は、ボールミル、衝撃微粉碎機、ジェット粉碎機、塔式摩擦機等の混合と粉碎を同時に行う手段によって行うことができる。これらの手段のなかでは、ボールミル、特に、落下式でなく遊星型強力ボールミルを使用することが好ましい。また、混合時の状態は、乾式あるいは湿式のいずれでもよく、例えば、湿式で行う場合には、混合助剤としては、エタノールやブタノール等のアルコール類、ヘキサン、ケトンなどの各種の溶媒やカルボン酸などを用いて行うことができる。これらの混合助剤は、通常、1～5ミリリットル／g-パウダーの割合で用いられる。上記共粉碎・混合の混合力や混合時間は、粉碎・混合後の粉末原料の平均粒径が0.01～50 $\mu$ m、好ましくは0.1～10 $\mu$ m程度となるように設定することが望ましい。この共粉碎・混合は、通常、1～20mm $\phi$ のボールを50～300個を用い、200～1,600rpm、10分～100時間で行われる。この共粉碎・混合操作は、(A)成分として、炭化ケイ素粉末及び(B)成分として、カーボン粒子からなる混合物にも適用することができ、気孔径が小さく、かつ気孔分布の均一な多孔質焼結体を得るのに効果的である。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】次いで、本発明の製造方法では、前記のようにして成形して得られる成形体をプラズマ放電焼結することによって炭化ケイ素焼結体を製造する。なお、本発明においては、上記の成形工程を経ることなく、前記成分(A)及び(B)からなる混合物をプラズマ放電焼結用の型内に装入し、プラズマ放電焼結し、炭化ケイ素焼結体を製造することもできる。この場合、成形工程を省略することができるので、成形の手間を省け、プラズマ放電焼結処理によって成形と焼結を同時に行い、より効率的に炭化ケイ素焼結体を得ることができる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】このプラズマ放電焼結処理は、前記の成形体もしくは成分(A)及び(B)からなる混合物をプラズマ放電焼結用型に装入し、加圧下、還元性雰囲気の水素ガスや不活性ガス中、例えば、アルゴン、窒素、あるいはこれらの混合ガス等の雰囲気下あるいは真空中で行われる。その焼結温度は、所望される焼結体により適宜選択されるが、通常は1,600～2,300℃、好ましくは1,800～2,000℃の範囲をピーク温度として選定される。かかる焼結ピーク温度に到達した後、該温度に

所定時間保持して、反応器内で焼結することにより、炭化ケイ素焼結体を得ることができる。そして、焼結にあたって、圧力は、50～500kgf/cm<sup>2</sup>、好ましくは、200～400kgf/cm<sup>2</sup>で焼結される。このプラズマ放電焼結処理では、電極を粉体に接触させ、粒子間の放電を利用して、従来のホットプレス法に比べて焼結時間を短縮することができ、大体3～10分間程度で効率よく、品質に優れた炭化ケイ素焼結体を得ることができる。このようなプラズマ放電焼結は、電気エネルギーによって、炭化ケイ素の表面エネルギーが高められることによって、焼結助剤なしで、かつ従来法(2,000～2,200℃)に比べて低い温度(1,900℃)で炭化ケイ素を焼結することができる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】本発明では、前記のように成形体もしくは(A)成分の酸化ケイ素及び(B)成分の混合物をプラズマ放電焼結用型に装入し、プラズマ放電焼結するが、該型としては、例えば、図1に示すようなPAS(Plasma Activated Sintering)装置やSPS(Spark Plasma Sintering)装置を用いることができる。上記のPAS装置やSPS装置では、装置を構成する超硬又はカーボンダイスに、成形体あるいは(A)及び(B)の混合物を装入し、プラズマ放電焼結することによって短時間で効率よく炭化ケイ素焼結体を製造することができる。このようにプラズマ放電焼結することによって、焼結時間は、10分前後と、従来法に比べて焼結時間を大幅に短縮することができ、生産性を向上させることができ、効率よく炭化ケイ素焼結体を得ることができる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】比較例4

比較例1において、混合割合を混合粉末／カーボンブラック＝30／70に変えた以外は、比較例1と同様に実施した。しかし、炭化ケイ素粉末の内部発熱が不足し、多孔質焼結体を得ることができなかった。実施例1～4及び比較例1～3で得られた多孔質焼結体については、空隙率、気孔径及び熱伝導率を測定した。その結果を第1表に示す。なお、空隙率、気孔径及び熱伝導率の測定は、次に示した通り。

1)空隙率

ノギスにより測定した体積と重量の測定値より算出した。

2)気孔径

水銀ボロシメーターにより測定した。

3) 熱伝導率

J I S R-1611に準拠して測定した。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】

【表1】

第 1 表

	原 料 SiC/C	焼結方法	空隙率 (%)	気孔径 ( $\mu$ m)	熱伝導率 (M/mK)
実施例 1	90/10	圧入法	9.7	0.82	260
実施例 2	70/30	"	29.7	0.85	190
実施例 3	50/50	"	49.0	0.81	145
実施例 4	30/70	"	72.0	0.84	85
比較例 1	90/10	HP法	10.2	0.80	90
比較例 2	70/30	"	30.3	0.83	62
比較例 3	50/50	"	51.2	0.79	10
比較例 4	30/70	"	—	—	—

実施例 1～4 及び比較例 4 の S i C : 炭化ケイ素粉末

比較例 1～3 の S i C : 炭化ケイ素粉末+ボロン

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】比較例5

市販の多孔質コーディエライトハニカム多孔体を比較品とした。実施例5の多孔質焼結体と比較例5のハニカム多孔体については、空隙率、気孔径及び圧縮強度を測定

した。その結果を第2表に示す。なお、圧縮強度の測定は、J I S R-1608に従った。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】 本発明の製造方法において、プラズマ放電焼結を行う型の一例を示すPAS装置の略図である。

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-033547

(43)Date of publication of application : 03.02.1995

(51)Int.Cl.

C04B 38/00

(21)Application number : 05-175065

(71)Applicant : IDEMITSU MATERIAL KK

(22)Date of filing : 15.07.1993

(72)Inventor : WADA TORU

## (54) PRODUCTION OF POROUS SILICON CARBIDE SINTERED COMPACT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently obtain porous silicon carbide sintered compact having high density and strength and excellent in thermal conductivity by subjecting a mixture consisting of silicon carbide and carbon particles to plasma discharge sintering to provide a silicon carbide sintered compact and subjecting the sintered compact to heat treatment in an oxidation atmosphere.

CONSTITUTION: A mixture consisting of 20-90vol% silicon carbide and 80-10vol% carbon particles is used as a raw material and this mixture is subjected to plasma discharge sintering to prepare a silicon carbide sintered compact. Then, this silicon carbide sintered compact is subjected to heat treatment in an oxidation atmosphere. The plasma discharge sintering is normally carried out under conditions of 1600-2300°C temperature and 50-500kgf/cm<sup>2</sup> pressure. The heat treatment in the oxidation atmosphere is preferably carried out at 650-750°C for 2-7hr.

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The manufacture method of the porosity silicon carbide sintered compact which uses as a raw material mixture which consists of 20 to silicon carbide 90 capacity %, and (B) carbon particle 80 - 10 capacity %, and is characterized by manufacturing a silicon carbide sintered compact and subsequently heat-treating this silicon carbide sintered compact in an oxidizing atmosphere by plasma electric discharge sintering.

[Claim 2] It is plasma electric discharge sintering The temperature of 1,600-2,300 degrees C and a pressure 50 - 500 kgf/cm<sup>2</sup> The manufacture method of the porosity silicon carbide sintered compact according to claim 1 characterized by carrying out on conditions.

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the manufacture method of a porosity charcoal silicon carbide sintered compact. While it is high-density and excelling in intensity in detail, it is related with the manufacture method that the porosity silicon carbide sintered compact excellent in thermal conductivity can be obtained efficiently.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the porous-structure material made from ceramics has come to be widely used for an exhaust gas filter, a catalyst support, or a filter for molten metal of an automobile etc. The porous-structure material with which such a use is presented conventionally is manufactured through the complicated manufacturing process, it is very difficult to control the physical properties, and the actual condition is that what may be enough satisfied as a structural material is not obtained. And silicon carbide is the difficulty degree-of-sintering matter, and has the problem that it is very difficult to sinter while it is a covalent-bond nature compound. In order to manufacture a porosity sintered compact by using such silicon carbide as a raw material, after making the slurry of the quality of silicon carbide adhere to the skeleton side of the nature porous body of organic, the method of drying and calcinating is indicated by the former, for example, JP,55-71659,A. With the technology currently indicated here, the bonding strength of an organization is weak and there is a problem of a low in intensity. Moreover, boron is mixed to the silicon carbide whisker which covered \*\*\*\*\*, and the method of calcinating is indicated at JP,4-12072,A. With the technology currently indicated here, if processing of powder and a mixed process are complicated and consider production, a simpler process is desired. And in order to sinter such silicon carbide as a raw material, usually, a sintering acid is added, the densification is promoted, and aiming at improvement in sintered density is performed. As a sintering acid for promoting this densification, B, C, aluminum, Be, Ti, etc. are usually used. However, these sintering acids work as a negative factor in a sintered-compact property. Therefore, the actual condition of the silicon carbide sintered compact which adds a sintering acid and is obtained is that the property of silicon carbide original is not fully pulled out by the influence of this sintering acid. Furthermore, although conventionally sintered in sintering by hot pressing (H.P. method), the isostatic pressing method between heat (the HIP method), etc., sintering was not able to take a long time and a porosity silicon carbide sintered compact was not able to be obtained efficiently.

[0003]

[Means for Solving the Problem] Then, this invention person repeated research wholeheartedly about the manufacture method that the porosity silicon carbide sintered compact excellent in thermal conductivity can be obtained efficiently while he was high-density and excellent in intensity in view of the above-mentioned situation. Consequently, it found out that simplified a manufacturing process and the porosity silicon carbide sintered compact made into the purpose was obtained efficiently, without using a sintering acid by including a carbon particle and heat-treating the silicon carbide sintered compact obtained by plasma electric discharge sintering. this invention is completed based on this knowledge. That is, this invention uses as a raw material mixture which consists of (A) silicon carbide 20 - 90 capacity % and (B) carbon particle 80 - 10 capacity %, manufactures a silicon carbide sintered compact by plasma electric discharge sintering, and, subsequently offers the manufacture method of the porosity silicon carbide sintered compact characterized by heat-treating this silicon carbide sintered compact in an oxidizing atmosphere.

[0004] In this invention, the mixture which consists of the silicon carbide and (B) carbon particle of the (A) component is used as a raw material in manufacturing a porosity silicon carbide sintered compact. Here, the silicon carbide of the (A) component may be alpha type or beta type any. Moreover, the configuration of these silicon carbide has the shape of powdered or a whisker. As silicon carbide, when using powder, 0.7-10-micrometer silicon carbide powder is usually especially suitable the particle size of 0.5-100 micrometers. Moreover, when using a whisker, the silicon carbide whisker of 0.1-3

micrometers of diameters and aspect ratios 5-30 is usually suitable. On the other hand, the carbon particle of the (B) component has various things. For example, carbon black, such as channel black, furnace black, and thermal black, graphite powder, or corks fines is mentioned. Especially in these, carbon black is used suitably. What is necessary is just to usually, select the thing of particle size suitable for each as this suitable carbon black, with the porosity sintered compact for which it asks, although it is 0.1-100 micrometers in particle size. Although it mixes with the silicon carbide of the (A) component and is used as a raw material, in case the carbon particle of this (B) component heat-treats the sintered compact obtained by plasma electric discharge sintering, it can be burned and burned down, can achieve the function which forms the pore section into a sintered compact, and can obtain the porosity sintered compact.

[0005] silicon carbide [ each component of whose of the mixture which consists of silicon carbide of the aforementioned (A) component and a carbon particle of the (B) component in this invention is the (A) component ] 20 - 90 capacity %, and carbon particle [ which are 30 - 80 capacity % and the (B) component preferably ] 80 - 10 capacity % -- 70 - 20 capacity % comes out comparatively preferably, and it is blended, and is offered as a raw material In mixing the above-mentioned component (A) and (B), the silicon carbide of the (A) component and the carbon particle of the (B) component remain as it is respectively, and may be used. However, in the case of silicon carbide powder, the pore section can obtain the sintered compact distributed uniformly by carrying out pulverization by co-grinding and mixture. Co-grinding and mixture effective for obtaining a more precise sintered compact can perform mixture and trituration simultaneously. In this co-grinding and mixture, the formation of uniform mixture and particle diameter of raw material powder can be made still smaller by advancing mixture and trituration simultaneously.

[0006] this co-grinding and mixture -- a ball mill, a shock pulverizer, a jet pulverizer, and a column -- a means to perform mixture and trituration of a type friction machine etc. simultaneously can perform Especially in these meanses, it is desirable a ball mill and to use not a fall formula but a planet type powerful ball mill. Moreover, dry type or wet any are sufficient as the state at the time of mixture, for example, when carrying out with wet, it can be performed as a mixed assistant using various kinds of solvents, carboxylic acids, etc., such as alcohols, such as ethanol and a butanol, a hexane, and a ketone. These mixed assistants are usually used at a rate of 1-5ml [g]-powder. Mixed force and mixing time of above-mentioned co-grinding and mixture, The mean particle diameter of the powder raw material after trituration / mixture is 0.01-50 micrometers. It is desirable to set up so that it may be preferably set to about 0.1-10 micrometers. This co-grinding and mixture are usually performed in 200 - 1,600rpm and 10 minutes - 100 hours using 50-300 pieces in the ball of 1-20mmphi. applying also to the mixture which consists of a carbon particle as silicon carbide powder and a (B) component as a (A) component comes out, and this co-grinding / mixture operation has a small pore diameter, and is effective for obtaining a precise porosity sintered compact

[0007] What is necessary is to remain as it is respectively, or just to mix by making ethanol, ethylene glycol, an acetone, water, etc. into a dispersion medium in this invention, using a wet ball mill, after co-grinding and mixing as mentioned above, in using silicon carbide powder as silicon carbide of the (A) component, in order to mix the silicon carbide of the aforementioned component (A), and the carbon particle of (B). Moreover, as silicon carbide of the (A) component, when using silicon carbide powder, it may mix with the carbon particle of the (B) component, and you may mix by aforementioned co-grinding and mixture. In this case, a pore diameter is small and a precise porous sintered compact can be obtained. Thus, as for the mixture which consists of the silicon carbide of the (A) component and the carbon particle of (B) which are obtained, it is desirable to precede to carry out plasma electric discharge sintering, and to usually, fabricate. Here, in order to fabricate it, using as a raw material mixture which consists of the aforementioned component (A) and (B), it can fabricate under an ordinary pressure or pressurization (for example, a simple pressurization machine), or pressing can be carried out to a desired configuration by pressurization meanses, such as isostatic pressing fabrication between the colds (CIP fabrication). In CIP fabrication, in this pressing, it can carry out by adding binder components, such as polyvinyl alcohol, if needed. and -- although the pressure at the time of CIP fabrication changes with

particle size of raw material powder -- usually -- 1 - 20 ton/cm<sup>2</sup> -- desirable -- 2 - 10 ton/cm<sup>2</sup> it is -- it is fabricated in 1 - 60 minutes

[0008] Subsequently, by the manufacture method of this invention, a silicon carbide sintered compact is manufactured by carrying out plasma electric discharge sintering of the Plastic solid which is the above, and is fabricated [ is made and ] and obtained. In addition, in this invention, without passing through the above-mentioned forming cycle, the mixture which consists of the aforementioned component (A) and (B) is inserted in in the reactor for plasma electric discharge sintering, plasma electric discharge sintering can be carried out and a silicon carbide sintered compact can also be manufactured. In this case, since a forming cycle can be skipped, the time and effort of fabrication can be saved, by plasma electric discharge sintering processing, fabrication and sintering can be performed simultaneously and a silicon carbide sintered compact can be obtained more efficiently.

[0009] This plasma electric discharge sintering processing inserts in the reactor for plasma electric discharge sintering the mixture which consists of the aforementioned Plastic solid or a component (A), and (B), and is performed under pressurization in the hydrogen gas of a reducing atmosphere, or inert gas (for example, under atmosphere, such as an argon, nitrogen, or these mixed gas), or in a vacuum. Although the sintering temperature is suitably chosen with the sintered compact for which it asks The 1,600-2,300 degrees C of the ranges of 1,800-2,000 degrees C are usually preferably selected as peak temperature. After reaching this sintering peak temperature, a silicon carbide sintered compact can be obtained by carrying out predetermined-time maintenance at this temperature, and sintering within a reactor. and sintering -- hitting -- a pressure -- 50 - 500 kgf/cm<sup>2</sup> -- desirable -- 200 - 400 kgf/cm<sup>2</sup> It is sintered. In this plasma electric discharge sintering processing, an electrode can be contacted to fine particles, sintering time can be shortened compared with the conventional hot pressing using electric discharge between particles, it is generally efficient at a 3 - 10-minute about room, and the silicon carbide sintered compact excellent in quality can be obtained. Such plasma electric discharge sintering can sinter silicon carbide without a sintering acid at low temperature (1,900 degrees C) by raising the surface energy of silicon carbide with electrical energy compared with a conventional method (2,000-2,200 degrees C).

[0010] It is PAS (Plasma Activated Sintering) equipment and SPS (Spark Plasma Sintering) although the silicon oxide of a Plastic solid or the (A) component and the mixture of the (B) component are inserted in the reactor for plasma electric discharge sintering as mentioned above and plasma electric discharge sintering is carried out in this invention, as shown in drawing 1 as this reactor, for example. Equipment can be used. With above PAS equipment and SPS equipment, the mixture of a Plastic solid or (A), and (B) can be inserted in superhard or a carbon dice, and a silicon carbide sintered compact can be efficiently manufactured by [ which constitute equipment ] carrying out plasma electric discharge sintering in a short time. Thus, by carrying out plasma electric discharge sintering, sintering time can shorten sintering time sharply around 10 minutes compared with a conventional method, can raise productivity, and can obtain a silicon carbide sintered compact efficiently.

[0011] In this invention, the silicon carbide sintered compact which is the above, and is made and obtained can obtain a porosity silicon carbide sintered compact by heat-treating in an oxidizing atmosphere. for heat-treating a silicon carbide sintered compact here -- usually -- the inside of an oxidizing atmosphere, and temperature 600-800 -- it is the range of 650-750 degrees C preferably, and is carried out on the conditions of 2 - 7 hours You may be the oxidizing atmosphere which air atmosphere is sufficient as or usually supplied oxygen or oxygen content gas compulsorily as an oxidizing atmosphere to heat-treat here. With this heat treatment, the carbon particle of the (B) component contained in a silicon carbide sintered compact is burned and burned down, the pore section is formed into a sintered compact, and a porosity silicon carbide sintered compact can be obtained. Thus, the pore diameter of 0.1-100 micrometers and the pore section of 10 - 80% of voidage are usually formed in the porosity sintered compact obtained. Since the porosity silicon carbide sintered compact of this invention turns into a porosity sintered compact by destruction by fire of the carbon particle of the (B) component, it can control a pore diameter and voidage by changing the particle diameter of a carbon particle, or its blending ratio of coal. Moreover, the porosity silicon carbide sintered compact with which properties

differ can be obtained by using a silicon carbide whisker, or mixing and grinding silicon carbide powder and carrying out pulverization as silicon carbide of the (A) component.

[0012]

[Example] Furthermore, this invention is not limited by these examples although an example and the example of comparison explain this invention in detail.

beta type silicon carbide powder (1.0 micrometers of mean particle diameters [ SiC : ]) and carbon black (0.8 micrometers of mean particle diameters [ C : ]) of example 1 marketing were mixed at a rate of SiC/C=90 / 10 (capacity %), and ethanol was made into the dispersion medium, it mixed for 12 hours using the wet ball mill, and the slurry was prepared. Then, the ball was taken out, it filtered with the filter of 0.45 micrometers of apertures, temporary fabrication was carried out with the simple pressurization machine, and the temporary Plastic solid was produced. It was made to dry until ethanol fully evaporated, and the temporary Plastic solid was taken as the Plastic solid for plasma electric discharge sintering. The obtained Plastic solid performed plasma electric discharge sintering on condition that the following.

plasma electric discharge sintering condition sintering dice: -- graphite dice sintered-atmosphere: -- sintering-among argon gas temperature: -- 1,900 degrees C sintering pressure: -- 300 kgf/cm<sup>2</sup> resistance-welding-time: -- 700 degrees C of sintered compacts obtained by plasma electric discharge sintering for 3 minutes were heat-treated in air atmosphere for 6 hours, and the porosity silicon carbide sintered compact was obtained

[0013] In example 2 example 1, it carried out like the example 1 except having changed the mixed rate into SiC/C=70 / 30 (capacity %).

[0014] In example 3 example 1, it carried out like the example 1 except having changed the mixed rate into SiC/C=50 / 50 (capacity %).

[0015] In example 4 example 1, it carried out like the example 1 except having changed the mixed rate into SiC/C=30 / 70 (capacity %).

[0016] The Plastic solid was manufactured like the example 1 except having mixed the carbon black of the end of mixed powder it consists of the silicon carbide powder 98.8 weight section, the boron 0.2 weight section, and the carbo phone black (200A of mean particle diameters) 1 weight section which were used in the example of comparison 1 example 1, and an example 1 at a rate of the end of mixed powder / carbon black =90/10. The obtained Plastic solid performed hotpress (H.P.) sintering on condition that the following.

HP sintering condition sintered-atmosphere: -- sintering-among argon gas temperature: -- 2,100 degrees C sintering pressure: -- holding-time [ in 300 kgf/cm<sup>2</sup> sintering temperature ]: -- the sintered compact obtained for 30 minutes was heat-treated like the example 1, and the porosity sintered compact was obtained

[0017] In the example 1 of example of comparison 2 comparison, it carried out like the example 1 of comparison except having changed the mixed rate into the end of mixed powder / carbon black =70/30.

[0018] In the example 1 of example of comparison 3 comparison, it carried out like the example 1 of comparison except having changed the mixed rate into the end of mixed powder / carbon black =50/50.

[0019] In the example 1 of example of comparison 4 comparison, it carried out like the example 1 of comparison except having changed the mixed rate into the end of mixed powder / carbon black =30/70. However, internal generation of heat of silicon carbide powder ran short, and a porosity sintered compact was not able to be obtained. About the porosity sintered compact obtained in examples 1-4 and the examples 1-4 of comparison, voidage, a pore diameter, and thermal conductivity were measured. The result is shown in the 1st table. In addition, measurement of voidage, a pore diameter, and thermal conductivity followed the degree.

1) It computed from the measured value of the volume measured with voidage slide calipers, and a weight.

2) It measured by the pore diameter mercury porosimeter.

3) Thermal conductivity JIS It measured based on R-1611.

[0020]



[Table 1]

第 1 表  
*void fraction pore diameter*

	原 料 SiC/C	焼結方法	空隙率 (%)	気孔径 ( $\mu\text{m}$ )	熱伝導率 (W/mK)
実施例 1	90/10	プレス法	9.7	0.82	260
実施例 2	70/30	"	29.7	0.85	190
実施例 3	50/50	"	49.0	0.81	145
実施例 4	30/70	"	72.0	0.84	85
比較例 1	90/10	HP法	10.2	0.80	90
比較例 2	70/30	"	30.3	0.83	62
比較例 3	50/50	"	51.2	0.79	10
比較例 4	30/70	"	—	—	—

*thermal conductivity*

実施例 SiC : 炭化ケイ素粉末

比較例 SiC : 炭化ケイ素粉末 + ボロン

[0021] alpha type silicon carbide whisker [0.8-1.1 micrometers of diameters of a SiC(w):whisker and the aspect ratios 6.5-8.0] and the graphite impalpable powder (40 micrometers of mean particle diameters [C:]) of example 5 marketing were mixed at a rate of SiC(w)/C=50/50, except having made the processing time of a wet ball mill into 2 hours, it carried out like the example 1 and the porosity silicon carbide sintered compact was obtained.

[0022] The porosity cordierite honeycomb porous body made from example of comparison 5 ceramics was used as the comparison article. About the porosity sintered compact of an example 5, and the honeycomb porous body of the example 5 of comparison, voidage, a pore diameter, and compressive strength were measured. The result is shown in the 2nd table. In addition, measurement of compressive strength is JIS. R-1608 was followed.

[0023]

[Table 2]

第 2 表

	原 料 SiC/C	焼結方法	空隙率 (%)	気孔径 ( $\mu\text{m}$ )	圧縮強度 ( $\text{kg/cm}^2$ )
実施例 5	50/50	プレス法	52.0	38	300
比較例 5	—	—	55.0	35	100

実施例 SiC : 炭化ケイ素ウイスキー

[0024]

[Effect of the Invention] As explained above, while excelling in intensity by using as a raw material mixture which consists of silicon carbide and a carbon particle, and heat-treating the silicon carbide sintered compact obtained by plasma electric discharge sintering in an oxidizing atmosphere, the porosity silicon carbide sintered compact excellent in thermal conductivity can be obtained efficiently. Therefore, the porosity silicon carbide sintered compact obtained by the manufacture method of this invention can be effectively used as materials, such as an exhaust gas filter of an automobile, a catalyst support, or a filter for molten metal.

---

[Translation done.]

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

### [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] In the manufacture method of this invention, it is the schematic drawing of the PAS equipment in which an example of a reactor which performs plasma electric discharge sintering is shown.

### [Description of Notations]

- 1: Carbon dice
- 2: Upper case punch
- 3: Lower-berth punch
- 4: Upper case electrode
- 5: Lower-berth electrode
- A: Raw material

## DRAWINGS

---

[Drawing 1]

